

DEUTSCHES  PATENTAMT

## AUSLEGESCHRIFT 1 039 835

F 20859 IVa/57b

ANMELDETAG: 21. JULI 1956

BEKANNTMACHUNG  
DER ANMELDUNG  
UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 25. SEPTEMBER 1958

## 1

Es sind zahlreiche Verfahren zur Herstellung von Farbstoffbildern mit Hilfe von Schichten bekanntgeworden, die unter Lichteinwirkung ihre Löslichkeit verändern. Derartige Schichten bestehen z. B. aus Kolloiden, die Bichromate oder andere Verbindungen enthalten, durch die die Schichten an den belichteten Stellen gegerbt werden. Nach der bildmäßigen Belichtung müssen diese Schichten in einem Lösungsmittel behandelt werden, um ihre unbelichteten Teile herauszulösen; anschließend werden dann die so vorbehandelten Schichten mit Farbstofflösungen behandelt, wobei noch durch besondere Maßnahmen dafür zu sorgen ist, daß die durch die Entwicklung freigelegten Stellen des Schichtträgers nicht auch angefärbt werden.

Es wurde nun gefunden, daß man dieses Verfahren zur Herstellung von Lichtbildern mit Hilfe von Schichten, die unter Lichteinwirkung ihre Löslichkeit verändern, wesentlich vereinfachen kann, indem man diese Schichten bildmäßig so lange belichtet, bis die belichteten Stellen keine löslichen organischen Farbstoffe mehr annehmen, und anschließend die Schichten einfärbt. Nach diesem Verfahren werden also die umständlichen Maßnahmen zum Herauslösen der nichtbelichteten Teile der Schichten und zum Farbstoffabstoßendmachen des Schichtträgers vor dem Anfärben vermieden.

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß Schichten, die unter Lichteinwirkung ihre Löslichkeit verändern, durch genügend langes Belichten so stark vernetzt und undurchlässig für Flüssigkeiten werden, daß sie dann auch nicht mehr anquellbar und nicht mehr anfärbbar sind.

Das Verfahren läßt sich im Prinzip mit allen lichtempfindlichen Substanzen durchführen, deren Lichtempfindlichkeit auf einer durch Bestrahlung erzielbaren Vernetzung beruht; also auch mit den bis jetzt bekannten und handelsüblichen bichromathaltigen Kolloidschichten. Allerdings verhalten sich nicht alle im Licht vernetzenden Substanzen gleich. Zum Teil ist eine sehr lange Bestrahlungsdauer erforderlich, um den gewünschten Effekt zu erzielen. Oft sind auch die unbelichteten Stellen der bildmäßig belichteten Schicht so leicht löslich, daß sie bei der Belichtung folgenden Anfärbung durch die Farbstofflösung herausgelöst werden; man erhält also in diesem Falle gar kein Bild, da die belichteten Stellen keine Farbe mehr annehmen, weil sie zu stark vernetzt sind und die unbelichteten Stellen nicht mehr vorhanden sind. Ein solcher Fall liegt z. B. bei den üblichen bichromathaltigen Kolloidschichten vor. In diesem Falle muß man daher zuerst die Kolloidschicht durch eine gleichmäßige Belichtung der ganzen Fläche in einen nicht mehr entwicklungsfähigen, d. h. unlöslichen Zu-

Photographisches Verfahren  
zur Herstellung von Farbstoffbildern

Anmelder:

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft,  
Leverkusen-BayerwerkDr. Wolf-Dietrich Schellenberg  
und Heinz Jakoby, Leverkusen,  
sind als Erfinder genannt worden

## 2

stand überführen und erst dann bildmäßig belichten, um durch direkte Anfärbung der Schicht ein Farbstoffbild zu erhalten. Ein weiterer Grund, der die Verwendung der mit Bichromat lichtempfindlich gemachten Kolloide für ein solches Verfahren erschwert, ist die stets vorhandene Eigenfärbung derartiger Schichten.

Es hat sich gezeigt, daß im Sinne der Erfindung brauchbar solche Substanzen sind, die im belichteten und unbelichteten Zustand nahezu farblos sind und deren Lichtempfindlichkeit besonders hoch ist, denn in diesem Falle genügen schon kurze Belichtungszeiten, um die vom Licht getroffenen Stellen der im Licht vernetzenden Substanz gegen Farbstofflösungen immun zu machen, während die nicht von dem Licht getroffenen Stellen noch ohne weiteres anfärbbar sind.

Für die Durchführung des Verfahrens werden daher Schichten mit solchen hochmolekularen Verbindungen verwendet, die mehr als einmal eine oder mehrere zwischen einem Benzolkern und einer Carbonylgruppe in Konjugation stehende Doppelbindungen enthalten. Derartige Doppelbindungen besitzen z. B. Zimtsäure, Benzalacetophenon, Cinnamalacetophenon, Dibenzalaceton, Furfurylidenacetophenon, Cinnamalbenzalaceton und Derivate dieser Verbindungen.

Derartige hochmolekulare Verbindungen, die eine oder mehrere Doppelbindungen zwischen einem Benzolkern und einer Carbonylgruppe in Konjugation enthalten (beispielsweise als Kettenbestandteile), können im einfachsten Falle dadurch hergestellt werden, daß man Dioxyderivate der obengenannten niedermolekularen Verbindungen z. B. mit Dicarben-

säuren. Diisocyanaten oder Diepoxyden umsetzt. Dabei erhält man Polykondensations- oder Polyadditionsverbindungen, in die die erwähnten Gruppierungen eingebaut sind.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung löslicher Polykondensationsprodukte, die an aromatische Kerne gebundene  $-C=C-CO-$ Gruppierungen aufweisen, besteht in der Polyveresterung von mehrwertigen Säuren und Alkoholen, wobei man beispielsweise Zimtsäure oder ihre Derivate als Säurekomponente mit einkondensiert.

Die im Sinne der Erfindung brauchbaren hochmolekularen Verbindungen können die in Rede stehenden Molekülgruppierungen aber auch als Seitenkette tragen. Derartige Verbindungen können in einfacher Weise dadurch hergestellt werden, daß man Zimtsäurederivate, die mindestens eine Isocyanatgruppe enthalten, mit Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen umsetzt. Als solche können dabei sowohl Naturstoffe wie Zellulose, Stärke, Gelatine und ihre Derivate als auch synthetische Körper wie Polyester, Polyvinylalkohole und andere Verwendung finden. Zu ähnlichen Produkten gelangt man, wenn man Zimtsäurederivate mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit di- oder polyfunktionellen Isocyanaten umsetzt. Die Herstellung von Verbindungen der vorgenannten Art ist beispielsweise aus den österreichischen Patentschriften 198 256 und 198 257 bekannt.

Weitere für das Verfahren geeignete hochmolekulare Verbindungen, die mehr als einmal eine oder mehrere zwischen einem Benzolkern und einer Carbonylgruppe in Konjugation stehende Doppelbindungen enthalten, sind die Umsetzungsprodukte hochmolekularer Verbindungen mit ungesättigten Ketonen, die aus zwei durch mindestens eine Kette und mindestens eine Äthylengruppe miteinander verbundenen Ringsystemen mit aromatischem Charakter bestehen, wobei der eine der beiden Reaktionspartner eine oder mehrere Gruppen enthält, die aktive Wasserstoffatome tragen, während der andere eine oder mehrere Gruppen besitzt, die mit aktivem Wasserstoff zu reagieren vermögen. Derartige Umsetzungen sind beispielsweise Gegenstand der österreichischen Patentschrift 197 583.

Mit den vorstehenden Angaben soll aber der Kreis der für das erfindungsgemäße Verfahren in Frage kommenden Substanzen keineswegs eingeschränkt werden. Wesentlich ist dabei allein, daß die im Sinne des Verfahrens vernetzten Verbindungen nahezu farblos, genügend hochmolekular und genügend lichtempfindlich, d. h. in kurzer Zeit durch Licht vernetzbar sind.

Zu besonders lichtaktiven Verbindungen und damit zu für das vorliegende Verfahren besonders geeigneten Verbindungen gelangt man, wenn man Benzalacetophenonderivate als niedermolekulare Verbindung mit hochmolekularen Verbindungen umsetzt, wie es insbesondere aus der österreichischen Patentschrift 197 583 bekannt ist. In diesem Fall hat man es durch die Wahl der Dosierung der beiden Reaktionspartner besonders leicht in der Hand, einerseits eine solche Schicht herzustellen, die, wie a. a. O. beschrieben, nach der bildmäßigen Belichtung entwickelt werden muß, wozu ein geringer Anteil an Benzalacetophenon ausreichend ist. Andererseits ist man durch Erhöhung des Anteils an Benzalacetophenon in die Lage versetzt, farbschwache Präparate herzustellen, die so lichtempfindlich sind, daß sie schon bei kurzen Belichtungszeiten so weit vernetzen, daß die vom Licht

getroffenen Stellen gegen das Eindringen von Farbstofflösungen immun werden. Besonders geeignet sind natürlich solche Produkte, die so viel der im Licht vernetzenden Verbindung enthalten, daß sie je nach Wahl der Belichtungszeit das eine oder das andere Verfahren anzuwenden gestatten. Belichtet man Schichten aus derartigen Substanzen hinter einer Vorlage nur sehr kurze Zeit, etwa 5 Sekunden, so kann man nach Herauslösen der unbelichteten Stellen durch eine sogenannte Entwicklung von einem Positiv ein Negativ oder umgekehrt herstellen. Belichtet man aber statt dessen hinter einem Positiv 5 bis 10 Minuten und entwickelt nicht, sondern färbt nach erfolgter Belichtung ein, so erhält man eine positive Kopie der verwendeten Vorlage.

Über die Farbstoffe, die anwendbar sind, können keine allgemeinen Richtlinien aufgestellt werden, weil jeder Farbstoff, der die im Licht vernetzende Substanz im unvernetzten oder noch wenig vernetzten Zustand anzufärben gestattet, brauchbar ist. Als geeignete Farbstoffklassen haben sich insbesondere Triphenylmethanfarbstoffe, Polymethinfarbstoffe und Azofarbstoffe erwiesen. Besonders brauchbar sind solche Farbstoffe, die sowohl in Wasser als auch in Alkohol löslich sind.

Das vorliegende Verfahren ist weitgehend unabhängig von der Natur des Schichtträgers, da dieser bei der Erzeugung der Lichtbilder nicht freigelegt wird. Es eignen sich dafür ganz allgemein übliche Unterlagen, z. B. solche aus Papier, Metall, Glas, Kunststoffen, als Träger für die lichtempfindlichen Schichten gemäß der Erfindung.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich für die Herstellung der verschiedenartigsten Lichtbilder. Es besitzt besondere Bedeutung für die Herstellung von Kopien von beliebigen Vorlagen, wie z. B. von Halbton- oder Rasternegativen bzw. -positiven. Es ist hierbei zu berücksichtigen, daß die dabei erhaltenen Farbstoffbilder die gleichen Helligkeitswerte wie die Vorlagen besitzen, d. h. von positiven Vorlagen werden positive Kopien erhalten.

Es ist ferner auch möglich, die nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen Lichtbilder zur Herstellung von Abzügen nach dem Absaugdruckverfahren zu verwenden, indem z. B. die Farbstoffbilder auf ein mit Alkohol befeuchtetes Papier abgezogen werden. Es ist hierbei sogar möglich, das Lichtbild wiederholt einzufärben und auf diese Weise eine größere Zahl von Abzügen davon herzustellen. Selbstverständlich können nach diesem Verfahren auch Mehrfarbendrucke erhalten werden.

Darüber hinaus ermöglicht das Verfahren auch die Herstellung von farbgetreuen Kopien im Mehrschichtverfahren. Man kann dabei z. B. so vorgehen, daß man eine glasklare, lösungsmittelunempfindliche Folie, z. B. eine Polyesterfolie, mit dem lichtempfindlichen Material beschichtet, diese Schicht hinter einem Gelbauszug belichtet und anschließend gelb einfärbt. Dann wird diese gelbe Kopie erneut beschichtet und diese zweite Schicht hinter einem Rotauszug belichtet und rot eingefärbt. Zum Schluß wird die rote Kopie wieder beschichtet, hinter einem Blauauszug belichtet und blau eingefärbt. Da man nun in der Wahl der Farbstoffe, mit denen die einzelnen Schichten eingefärbt werden, weitgehend freie Hand hat — sie müssen nur genügend lichtecht sein —, kann man sie nach der jeweiligen farbigen Vorlage auswählen und eine farbgetreue Wiedergabe herstellen. Selbstverständlich kann man auch — um Zeit zu sparen — drei Folien beschichten, hinter den ein-

zeinen Farbabzügen belichten, einfärben und dann registerhaltig übereinandermontieren. Das geht besonders dann, wenn man dünne Folien zur Verfügung hat. Man kann auf diese Weise in etwa 10 bis 15 Minuten eine farbgetreue Kopie einer mehrfarbigen Vorlage herstellen.

Die Herstellung derartiger farbiger Direktkopien hat Bedeutung für die Reproduktionstechnik, und zwar können hier an Stelle der üblichen Papierdrucke nunmehr auf kürzestem Wege farbgetreue Dias zur Kontrolle auf Originaltreue hergestellt werden.

Auch farbige graphische Darstellungen, Diagramme, technische Zeichnungen usw. können unter Benutzung des beanspruchten Verfahrens sehr schnell hergestellt werden.

#### Beispiel 1

4.4 g Polyvinylalkohol werden bei etwa 100° C in 83 g Formamid gelöst. Bei 60° C werden dann in diese Lösung 18.8 g p-Isocyanat-Benzalacetophenon eingerührt und die Reaktionsmasse wird anschließend mit 170 g Cyclohexanon verdünnt. Nach etwa 30 Minuten heizt man kurz auf 120° C auf. Die sich beim Abkühlen trübende, zuerst klare Lösung wird filtriert und das Umsetzungsprodukt durch Einrühren des Filtrates in Methanol isoliert. Das erhaltene lichtempfindliche Produkt wird in einer 3%igen Cyclohexanonlösung auf eine glasklare Polyesterfolie im Schleuderverfahren aufgetragen. Der aufgetragene lichtempfindliche Film wird hinter der zu kopierenden Vorlage 25 bis 30 Sekunden mit einer Kohlenbogenlampe von 60 Amp. belichtet. Anschließend wird die so belichtete Folie in einem Farbbad, bestehend aus 93 Teilen Äthanol + 7 Teilen Astraphloxin (S. 930), 30 bis 60 Sekunden eingefärbt und dann mit Wasser abgespült.

Um die letzten Farbstoffschleier zu entfernen, behandelt man die Folie noch 10 bis 20 Sekunden mit einem Bad, bestehend aus etwa 10 g Natriumhydrogensulfat, 10 g Natriumcarbonat, 30 g Äthanol und 50 g Wasser, und wässert anschließend aus.

Statt mit Astraphloxin kann entsprechend auch mit

1. Auramin O

Farbstoff Nr. 752, Schultz, Farbstofftabellen, 7. Auflage;

2. Astrarot

einem Kondensationsprodukt aus N-Äthyl-3-carbazolaldehyd und 1,3,3-Dimethyl-2-methylenindolin (Beispiel 1, deutsche Patentschrift 835 172);

3. Rhodamin 6 GDN

Farbstoff Nr. 866, Schultz, Farbstofftabellen, 7. Auflage;

4. Rhodamin B

Farbstoff Nr. 864, Schultz, Farbstofftabellen, 7. Auflage;

5. Neufuchsin, konz.

Farbstoff Nr. 782, Schultz, Farbstofftabellen, 7. Auflage;

6. Rhodulinblau

einem Kondensationsprodukt aus o-Chlorbenzaldehyd und 2 Mol Monoäthyl-o-toluidin;

7. Viktoriablau B

Farbstoff Nr. 822, Schultz, Farbstofftabellen, 7. Auflage;

8. Viktoriablau R

Farbstoff Nr. 821, Schultz, Farbstofftabellen, 7. Auflage;

9. Methylviolett N blau

Farbstoff Nr. 783, Schultz, Farbstofftabellen, 7. Auflage;

10. Kristallviolett

Farbstoff Nr. 785, Schultz, Farbstofftabellen, 7. Auflage;

11. Astradiamantgrün GN

Farbstoff Nr. 760, Schultz, Farbstofftabellen, 7. Auflage

eingefärbt werden.

#### Beispiel 2

Ein stark gefülltes, sehr gut satiniertes Barytpapier wird, wie im Beispiel 1 beschrieben, beschichtet, belichtet, angefärbt und gegebenenfalls von einem Farbschleier befreit. Von den so erhaltenen Kopien lassen sich mit Sprit im Spritfeuchtwerk angefeuchtete Papierbogen bedrucken.

#### PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Farbstoffbildern unter Verwendung von Schichten, die unter Lichtwirkung ihre Löslichkeit ändern, dadurch gekennzeichnet, daß Schichten mit hochmolekularen Verbindungen, die mehr als einmal eine oder mehrere zwischen einem Benzolring und einer Carbonylgruppe in Konjugation stehenden Doppelbindungen enthalten, so lange bildmäßig belichtet werden, bis die belichteten Stellen keine löslichen organischen Farbstoffe annehmen, und anschließend angefärbt werden.

In Betracht gezogene Druckschriften:  
Deutsche Patentschriften Nr. 942 779, 954 308.